

TI Heat-resistant thermosetting resin compositions

PA Mitsui Toatsu Chemicals, Inc., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 14 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

FAN.CNT 1

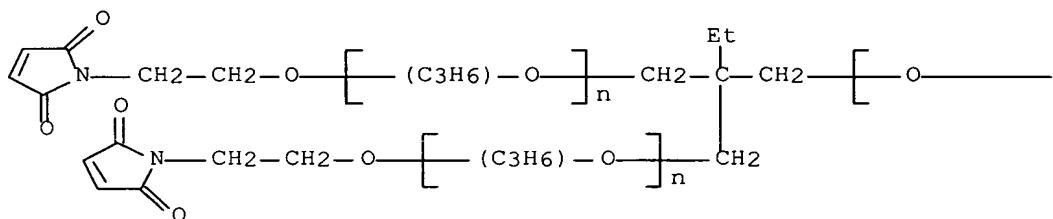
PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI JP 57205413	A2	19821216	JP 1981-88853	19810611
PRAI JP 1981-88853		19810611		

AB Heat-resistant elec. insulators are prep'd. from compns. of N-alkenylphenylmaleimide, aliph. maleimide derivs., and butadiene rubber. Thus, a compn. of N-(4-isopropenylphenyl)maleimide 25, N-[2-(2-hydroxyethoxy)ethyl]maleimide 25, JSR-RB 810 50, and THF 250 parts was homogeneous and stable for >60 days. Glass cloths are impregnated with the above soln. contg. peroxides, dried, pressed 30 min at 170.degree. and 50 kg/cm², and postcured 2 h at 200.degree..

CN Poly[oxy(methyl-1,2-ethanediyl)], .alpha.-hydro-.omega.-[2-(2,5-dihydro-

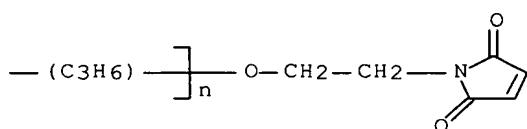
2,5-dioxo-1H-pyrrol-1-yl)methylethoxy]-, ether with 2-ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propanediol (3:1) (9CI) (CA INDEX NAME)

PAGE 1-A



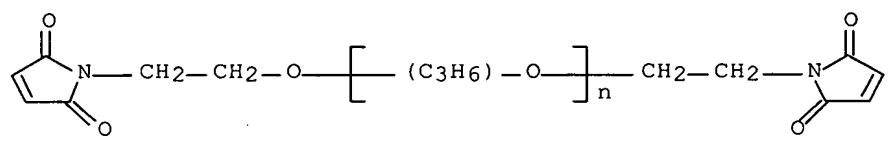
3 (D1—Me)

PAGE 1-B



RN 85113-94-6 HCPLUS

CN Poly[oxy(methyl-1,2-ethanediyl)], .alpha.-[2-(2,5-dihydro-2,5-dioxo-1H-pyrrol-1-yl)methylethyl]-.omega.-[2-(2,5-dihydro-2,5-dioxo-1H-pyrrol-1-yl)methylethoxy]- (9CI) (CA INDEX NAME)



2 (D1-Me)

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭57—205413

⑫ Int. Cl.³
 C 08 F 222/40
 // C 09 D 3/80

識別記号 庁内整理番号
 7308—4 J
 6779—4 J

⑬ 公開 昭和57年(1982)12月16日
 発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 14 頁)

④ 硬化性樹脂組成物

⑤ 特 願 昭56—88853
 ⑥ 出 願 昭56(1981) 6月11日
 ⑦ 発明者 大場正幸
 横浜市戸塚区飯島町2882
 ⑧ 発明者 坪井彦忠

横浜市戸塚区矢部町1541
 ⑨ 発明者 古賀信史
 横浜市戸塚区上郷町1773—62
 ⑩ 出願人 三井東圧化学株式会社
 東京都千代田区霞が関3丁目2
 番5号

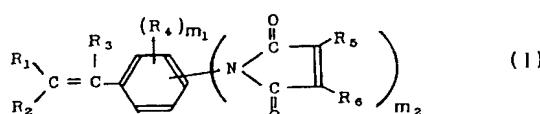
明細書

1. 発明の名称

硬化性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

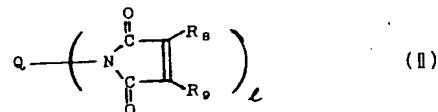
1) a. 一般式 (I)



(式中、R₁～R₆は同一かまたは異なりそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、R₇O—基、R₇C—基、R₇CNH—基、水酸基、シアノ基、カルボキシル基もしくはニトロ基であり(ここでR₇は炭素原子数1～20の炭化水素基もしくはこれがハロゲンにより置換された基を示す。)、m₁およびm₂は正の整数であって、m₁+m₂=5である。)

で表わされるN-(アルケニルフェニル)マレイミド、その2量体およびその多量体からなる群より選ばれた少くとも1種のN-(アルケニルフェニル)マレイミド誘導体

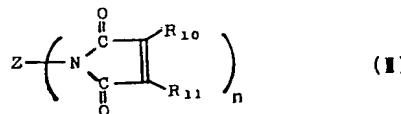
b. 一般式 (II)



[式中、R₈およびR₉は同一かまたは異なりそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、R₇O—基、R₇C—基、R₇CNH—基、水酸基、シアノ基もしくはニトロ基であり(ここでR₇は炭素原子数1～20の炭化水素基もしくはこれがハロゲンにより置換された基を示す。)、qは1価の脂肪族エーテル基であり、eは1以上の数を示す]で表わされる少なくとも1種の脂肪族マレイミドおよびc. 二重結合を有するポリブタジエンの少なく

とも1種から成ることを特徴とする硬化性樹脂組成物。

2) a. N-(アルケニルフェニル)マレイミド誘導体、b. 脂肪族マレイミド、c. 二重結合を有するポリブタジエンに加えてd. 一般式(II)



(式中、 R_{10} および R_{11} は同一かまたは異なりそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、 $\text{R}_{10}-\text{O}-$ 基、 $\text{R}_{10}-\text{C}(=\text{O})-$ 基、 $\text{R}_{10}-\text{CNH}-$ 基、水酸基、シアノ基もしくはニトロ基であり(ここで R_{10} は炭素原子数1~20の炭化水素基もしくはこれがハロゲンにより置換された基を示す。)、 Z は n 価の有機基であり、 n は1以上の数を示す。)で表わされる少なくとも1種の上記a、bとは異なるマレイミド化合物から成ることを特徴とする特許請求の範囲第

1項記載の組成物。

3) 前記a. N-(アルケニルフェニル)マレイミド誘導体、b. 脂肪族マレイミド、c. 二重結合を有するポリブタジエン又は更にd. マレイミド化合物に加えてアミノ化合物および硬化触媒の少くとも一方を含有してなる特許請求の範囲第1項又は第2項記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は耐熱性に優れた硬化物を与える樹脂組成物に関する、特に耐湿性、寸法安定性、接着性に優れ、銅張り積層板において製造上の作業性が改善された硬化性樹脂組成物に関する。

耐熱性に優れた電気絶縁材料としてはポリイミドが最も良く知られているが、加工性に難点があつて、その前駆体であるポリアミド酸の形で成形、加工しつつイミド化反応を行なつて硬化する煩雑な工程の採用を余儀なくされ、更にイミド化工程で副生する水による発泡、ふくれ等の問題があつた。この点を改良した材料にアミノ化合物変性ビスマレイミド樹脂がある。し

かし該ビスマレイミド樹脂はアセトン、メチルエチルケトン等の汎用有機溶剤に溶け難く、例えば溶液状含浸ワニスとして用いるにはN,N'-ジメチルホルムアミド、N,N'-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のような高沸点かつ吸湿性の強い極性有機溶剤にのみ溶解する不利な性質を有している。しかもかかる有機溶剤は皮膚からの浸透性が大で毒性が強く安全衛生上好ましくなく、かつ高価であり経済性に欠ける、ビスマレイミド樹脂との親和性に富んでいるため樹脂からの除去が困難で残存し硬化物の物性に悪影響を及ぼすなどの問題を有している。

一方、二重結合を有するポリブタジエンはラジカル重合開始剤の存在下に積層成形することにより電気特性に優れ、しかも高い耐熱性、良好な耐湿性を有する積層板が得られることが知られている。特に高温の条件でも誘電率および誘電正接が小さいため、高密度配線基板用の信頼性の高い材料として関心が高まりつつある。

しかもポリブタジエンは、通常の有機溶剤に可溶であり、特に高沸点の極性溶剤を使用する必要がなく使用上の制約が少ない。しかしながらポリブタジエン単独では高温における物性、例えば寸法安定性、接着性などが大幅に劣るという欠点を有していた。

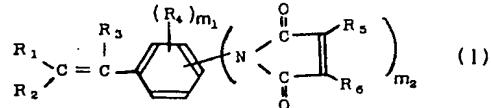
従つてそれぞれ優れた性質を有するビスマレイミド樹脂とポリブタジエンとを混合または反応させると両成分の欠点を補いそれぞれの特徴を生かした樹脂組成物が得られることが期待されるが両成分は性質が大きく異なり、相溶性に欠けるため均一な組成物とすることは困難であった。例えばN,N'-(メチレンジーp-フェニレン)ビスマレイミドと1,2-ポリブタジエンとは含浸ワニスとして実際に使用できるような单一な組成物は得られず、すなわち両化合物を比較的溶解する有機溶剤例えば1,4-ジオキサンを使用してN,N'-(メチレンジーp-フェニレン)ビスマレイミド溶液と1,2-ポリブタジエン溶液を充分に攪拌、混合しても通常、積層板

製造用に使用可能な濃度では両成分が分離し、従つて実用に耐える性能を有する製品の製造は殆ど不可能である。

本発明者らはマレイミド系樹脂とポリブタジエンより成り、低沸点の汎用有機溶剤に可溶で、ブリブレグの調製が容易な硬化性樹脂組成物であつて、しかも優れた耐熱性、電気特性を保持しつつ寸法安定性、可挠性、基材への接着性が改善された樹脂組成物を得る目的で銳意研究を重ねた結果、N-(アルケニルフェニル)マレイミド、その2量体およびその多量体(以後これらの中の化合物をN-(アルケニルフェニル)マレイミド誘導体と呼ぶ)を採用し、さらに脂肪族マレイミドを併用することによりポリブタジエンとの相容性が向上し從来の問題が解消されることを見出し本発明を達成した。

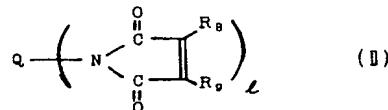
すなわち本発明は

(1) a. 一般式(I)



(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_6$ は同一かまたは異なりそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、 R_7O 一基、 $\text{R}_7\text{C}=\text{O}$ 一基、 R_7CNH 一基、水酸基、シアノ基、カルボキシル基もしくはニトロ基であり(ここで R_7 は炭素原子数1～20の炭化水素基もしくはこれがハロゲンにより置換された基を示す)、 m_1 および m_2 は正の整数であつて、 $m_1 + m_2 = 5$ である)で表わされるN-(アルケニルフェニル)マレイミド、その2量体およびその多量体からなる群より選ばれた少くとも1種のN-(アルケニルフェニル)マレイミド誘導体

b. 一般式(II)

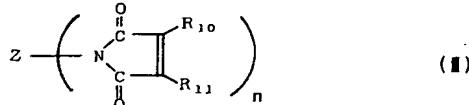


(式中、 R_8 および R_9 は同一かまたは異なりそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、 R_7O 一基、 $\text{R}_7\text{C}=\text{O}$ 一基、 R_7CNH 一基、水酸基、シアノ基もしくはニトロ基であり(ここで R_7 は炭素原子数1～20の炭化水素基もしくはこれがハロゲンにより置換された基を示す)、 Q は n 価の脂肪族エーテル基であり、 n は1以上の数を示す)で表わされる少なくとも1種の脂肪族マレイミドおよび

c. 二重結合を有するポリブタジエンの少なくとも1種から成る硬化性樹脂組成物および

(2) 前記a. N-(アルケニルフェニル)マレイミド誘導体、b. 脂肪族マレイミド、c. 二重結合を有するポリブタジエンに加えて

d. 一般式(III)



(式中、 R_{10} および R_{11} は同一かまたは異なり

それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、 R_7O 一基、 $\text{R}_7\text{C}=\text{O}$ 一基、 R_7CNH 一基、水酸基、シアノ基もしくはニトロ基であり(ここで R_7 は炭素原子数1～20の炭化水素基もしくはこれがハロゲンにより置換された基を示す)、 Z は n 価の有機基であり、 n は1以上の数を示す)で表わされる少なくとも1種の上記a,bとは異なるマレイミド化合物から成る硬化性樹脂組成物であり、またこれらの樹脂組成物に必要に応じて更にアミノ化合物および/または硬化触媒を含有してなる硬化性樹脂組成物である。

本発明の硬化性樹脂組成物に使用されるN-(アルケニルフェニル)マレイミド誘導体、および脂肪族マレイミドは通常のビスマレイミド樹脂に比べ著しく有機溶剤への溶解性が優れており、かつポリブタジエンとの相容性が極めて良好である。そのため從来ではビスマレイミド樹脂とポリブタジエンより成る均一な組成物を

得ることが殆んど不可能であつたものが、N-(アルケニルフェニル)マレイミド誘導体^{おもに}脂肪族マレイミドを成分として用いることにより均一な組成物を得ることができるようになり、更にN,N'-^(メチレンジ-p-フェニレン)ビスマレイミドに代表されるようにポリブタジエンとの相溶性に欠点があつた芳香族マレイミドを併用しても均一な組成物を得ることに成功したのである。しかもビスマレイミド樹脂を含有する組成物に従来使用されていたN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の極性有機溶剤を用いなくても通常の比較的低沸点の汎用有機溶剤を使用して十分目的が達成できるので、作業性はもとより積層板等の製品から溶剤を除去することが容易になり、品質を大幅に改善することが可能となつた。

本発明の硬化性樹脂組成物に使用されるN-(アルケニルフェニル)マレイミド誘導体はマレイミド基の不飽和結合のほかに、アルケニル

基またはそれに由来して重合体に残留する不飽和結合を有しており、これがポリブタジエンの不飽和結合と強固な結合を形成し、硬化生成物の架橋密度を上昇させ、耐熱性はもとより高温における機械的強度の優れた成形物を提供することができる。本発明の組成物はマレイミド化合物の有する耐熱性が更に強化されているのみならず、ポリブタジエンの有する優れた電気特性を充分保持し、脂肪族マレイミドの有するエーテル結合によると推定される基材との接着能力の向上をもたらすため高性能と高い信頼性が要求される電子、電気機器分野向けの材料として極めて望ましい特性を備えている。

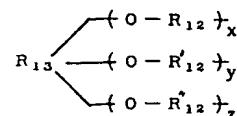
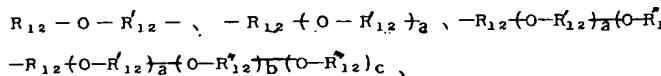
本発明において使用されるN-(アルケニルフェニル)マレイミド誘導体は前記の式(1)で表わされる化合物、さらにその2量体およびその多量体を含めた群より選ばれた少くとも1種のマレイミド化合物であるが、その極めて代表的な具体例としてはN-(o,m、又はp-ビニルフェニル)マレイミド、N-(o,m、又はp-

-イソプロペニルフェニル)マレイミド、N-(ビニルトリル)マレイミド、(各異性体を含む)、N-(イソプロペニルトリル)マレイミド、(各異性体を含む)、N-(p-α-エチルビニルフェニル)マレイミド、N-(p-α-フエニルビニルフェニル)マレイミド、N-(o,m、又はp-ビニルフェニル)ジクロルマレイミド、N-(o,m、又はp-イソプロペニルフェニル)ジクロルマレイミド、N-(4-ビニル-2-ヒドロキシフェニル)マレイミド、N-(4-ビニル-3-ヒドロキシフェニル)マレイミド、N-(4-イソプロペニル-2-アセトキシフェニル)マレイミド、N-(4-イソプロペニル-3-アセトキシフェニル)マレイミド、N-(4-ビニル-3-シアノ)マレイミド、N-(4-ビニル-2-シアノ)マレイミド、N-(4-イソプロペニル-2-シアノ)マレイミド、N,N'-^(1-ビニル-2,4-フェニレン)ビスマレイミド、N,N'

-^(1-ビニル-3,5-フェニレン)ビスマレイミド、N,N'-^(1-イソプロペニル-2,4-フェニレン)ビスマレイミド、N,N'-^(1-イソプロペニル-3,5-フェニレン)ビスマレイミド、N-(p-ビニルフェニル)-ジ-1-ブチルマレイミド、N-(p-イソプロペニルフェニル)-ジイソプロピルマレイミド、N-(p-α-(p'-シアノフェニル)ビニルフェニル)マレイミド、N-[p-α-(m'-クロロフェニル)ビニルフェニル]マレイミド、2-イソプロペニル-4-N-マレイミド-4'-クロロビフェニル、2-ビニル-4-N-マレイミド-4'-メチルビフェニル、3-イソプロペニル-4-N-マレイミド-3'-メトキシフェニル、3-ビニル-3-N-マレイミド-4'-ヒドロキシフェニル、3-イソプロペニル-4-N-マレイミド-4'-アセチルビフェニル、2-N-マレイミド-4-イソプロペニル-4'-シナノビフェニル、N-(p-イソプロペニルフェニル)-p-クロロフェニルマレイ

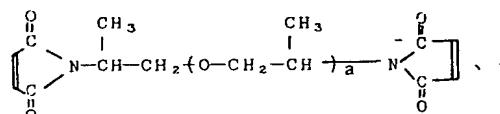
ミド等を挙げることができる。本発明には、上記の N-(アルケニルフェニル)マレイミドの 2量体およびその多量体を用いることができ、該 2量体の例としては 4-メチル-2,4-ビス(p-N-マレイミドフェニル)-1-ベンテン、4-メチル-2,4-ビス(p-N-マレイミドフェニル)-2-ベンテン、4-メチル-2,4-ビス(3'-メチル-4'-N-マレイミドフェニル)-1-ベンテン、4-メチル-2,4-ビス(3'-メチル-4'-N-マレイミドフェニル)-2-ベンテンなどを挙げることができる。また N-(アルケニルフェニル)マレイミドの多量体としては特に制限はないが実質的には分子量 1万以下のものが得られる組成物の含浸能率等の観点から好ましい。

本発明において使用される脂肪族マレイミドは前記式 (II) で表わされる化合物であり、脂肪族エーテル基 Q は例えば

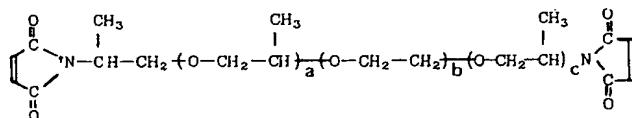


(式中、 R_{12} 、 R'_{12} 、 R_{12} 、 R'_{12} および R_{13} は直鎖または枝分れした 1~3 個の脂肪族炭化水素基またはそれがアルコキシ基、ヒドロキシ基もしくはハロゲンで置換されたものであり、 a 、 b 、 c 、 x 、 y および z は 1 以上の数を示す。) で表わされる構造をもつ基である。かかる脂肪族マレイミドの極めて代表的な具体例としては N-2,2'-ヒドロキシエトキシエチルマレイミド、N-1-メトキシメチルプロピルマレイミド、N-1-エトキシメチルプロピルマレイミド、N-1-メトキシメチルブチルマレイミド、N,N'-4,7-ジオキサデカン-1,10-ビスマレイミド、N,N'-3,6,9-トリオキサウンデカン-1,11-ビスマレイミド、N,N'-4,9-ジオキサドデカン-1,12-ビスマレイミド、N,N'-4,7,10-トリオキサトリデカン-1,13-

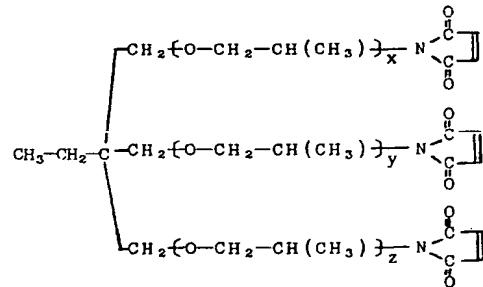
ビスマレイミド、N,N'-7-メチル-4,10-ジオキサトリデカン-1,13-ビスマレイミド、N,N'-3,6,9,12-テトラオキサテトラデカン-1,14-ビスマレイミド、N,N'-3,6,9,12,15-ベンタオキサヘプタデカン-1,17-ビスマレイミド、ビス(3-N-マレイミドプロピル)ポリテトラヒドロフラン、さらには



(式中、 $a = 2.6, 5.6$ もしくは 3.1 であり、以後それぞれ FBMI-D-230、FBMI-D-400、もしくは FBMI-D-2000 と略記する。)



(式中、 $a+c=3.5$ 、 $b=1.35$ 、 205 もしくは 45.5 である。)



(式中、 $x+y+z=5.3$ であり、以後 FTMI-T-403 と略記する。)

などを挙げることができる。さらに以上の脂肪族マレイミドのマレイミド基中の不飽和炭素原子に結合した水素原子が適宜塩素原子、臭素原子、メチル基、エチル基、フェニル基などで置換された化合物も用いられる。また式 (II) の脂肪族マレイミドは単独で使用するほか、2種以上混合して使用することが可能である。

本発明の樹脂組成物に用いられる二重結合を有するポリブタジエンの代表的な具体例としては 1,2-ポリブタジエン、シス-1,4-ポリブ

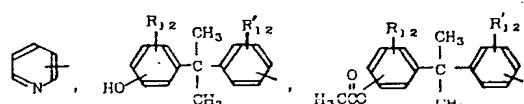
タジエン、1,2-ボリブタジエン単位の第3級炭素に無水マレイン酸を付加したマレイン化-1,2-ボリブタジエン、分子内に一部オキシラン酸素を有するエポキシ変性1,2-ボリブタジエンなどを挙げることができる。上記の1,2-ボリブタジエンは、通常ベンダント二重結合を有する1,2-ブタジエン単位をポリマー鎖中に50モル%以上含み、数平均分子量が500,000付近のものまでが使用できる。市販品として容易に入手できるものとしては数平均分子量が500~5,000の範囲にある比較的低分子の粘稠な液状タイプと数平均分子量が50,000~200,000の範囲にある室温で固体のタイプが一般的である。またエポキシ変性1,2-ボリブタジエンはエポキシ当量が100~700の範囲にあることが望ましい。エポキシ当量が700を超えると接着能力が低下し、一方エポキシ当量が100より小さいと1,2-ボリブタジエンの優れた電気特性が損われるようになる。

二重結合を有するボリブタジエンを組成物と

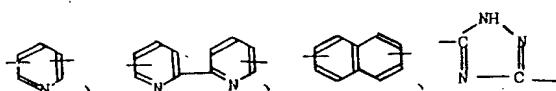
してワニス化し、実際に使用するにはその態様に応じた好ましい粘度、流れ特性、含浸性をもたせるために、最適な分子量範囲のボリブタジエンを選択することが可能であり、分子量範囲の異なる2種以上の1,2-ボリブタジエンを混合したり、1,2-ボリブタジエンとその誘導体、例えばエポキシ変性1,2-ボリブタジエン、を混合して使用することもできる。

このような本発明の組成物に更に式(I)のマレイミド化合物を添加することにより、組成物から得られる硬化物は高温時の性能が専一層向上する。

本発明において使用される前記式(I)のマレイミド化合物において、有機基Zは例えば炭素原子数50以下の直鎖または分岐状アルキル基、フェニル基、置換フェニル基、ベンジル基、置換ベンジル基、シクロヘキシル基、置換シクロヘキシル基、または式



(式中、R₁₂およびR'₁₂は同一か異なり、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、シアノ基、アルコキシ基、カルボキシル基である。)で示される基でもよく、また例えば炭素原子数50以下の直鎖または分岐状アルキレン基、フェニレン基、置換フェニレン基、シクロヘキシレン基、置換シクロヘキシレン基、または式



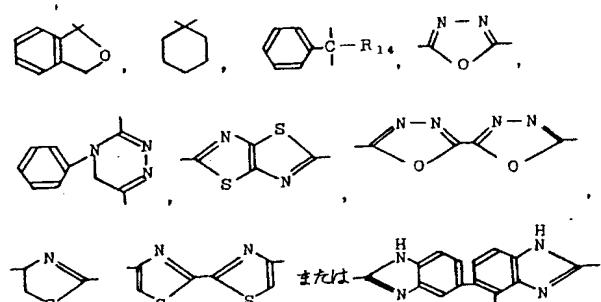
または-(CH₂)_{n'}-

(上式中、n'は1~3の整数である。)

で示される基でもよい。

さらに式(I)中のZは、単結合または不活性

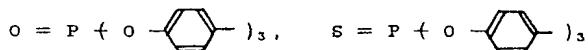
な原子もしくは基により結合したいくつかのフェニレン基、置換フェニレン基、シクロヘキシレン基、置換シクロヘキシレン基を表わすことができる。上記の不活性な原子もしくは基としては、例えば、-O-および-S-、炭素原子数1~3のアルキレン基、炭素原子数1~50のアルケニレン基、-CO-、-SO₂-、-NR₁₄-、-N=N-、-CONH-、-P(O)R₁₄-、-CONH-D-NHCO-、



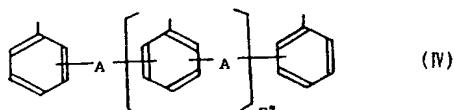
(上式中、R₁₄は水素原子、炭素原子数1~4のアルキル基、フェニル基、置換フェニル基、シクロヘキシル基または置換シクロヘキシル基を

示し、Dは炭素原子数50以下のアルキレン基を示す)などを挙げることができる。

さらに価数が3以上のZとしても広範囲のものを含むが、例えば式



さらには、アニリンとアルデヒドまたはケトン類との反応またはさらに還元によって得られる樹脂の骨格として、一般式(IV)

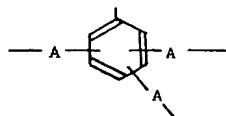


(式中、nは1~20の範囲の数を表わし、Aは一般式(V)



のアルデヒドまたはケトンに由来する炭素数1~8の2価の炭化水素基を示す。但し、式(V)における酸素原子はA基の1個の炭素原子に結合している。また式(IV)における核は、不飽和

でも部分的に飽和されていても完全に飽和されても良い。)で表わされる構造を含むことができる。さらに式(IV)で表わされる残基は、



で表わされる分岐構造を含むことができる。

アニリンホルムアルデヒド樹脂の一部はポリイソシアナート原料として工業的規模で製造されており、例えばMDA-150(三井東圧化学(株)製、以後MDA-150と称する)は淡黄色の粘稠な液体で、アミノ基含有量が15.5wt%以上のものである。これはアミノ基を無水マレイン酸との反応により容易にマレイミド化できるため、本発明に使用可能な式(IV)の構造を有するマレイミド化合物を得ることができる。

かかるマレイミド化合物の具体例としては、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-ヘキシルマレイミド、N-フェニルマ

レイミド、N-o,m,又はp-トトリルマレイミド、N-o,m,又はp-メトキシフェニルマレイミド、N-o,m,又はp-クロロフェニルマレイミド、N-3,5-ジクロロフェニルマレイミド、N-o,m,又はp-ヒドロキシフェニルマレイミド、N-o,m,又はp-カルボキシフェニルマレイミド、N-p-アクリルフェニルマレイミド、N-4-ビリジルマレイミド、N-p-1-メチル-1-(p-ヒドロキシフェニル)エチル)フェニルマレイミド、N-p-[1-メチル-1-(p-アセトキシフェニル)エチル]フェニルマレイミド、N-2-メチル-4-(1'-メチル-1-(3'-メチル-4'-ヒドロキシフェニル)エチル)フェニルマレイミド、N-ベンジルマレイミド、N-4-キノリルマレイミド、N-1-(または2-)ナフチルマレイミド、N,N'-エチレンビスマレイミド、N,N'-m-フェニレンビスマレイミド、N,N'-ヘキサメチレンビスマレイミド、N,N'-p-フェニレンビスマレイミド、N,N'-(メチレン-ジ-p-フェニレン)ビスマレイミド、N,N'

オキシージ-p-フェニレン)ビスマレイミド、N,N'-(チオ-ジ-p-フェニレン)ビスマレイミド、N,N'-(スルホニル-ジ-p-フェニレン)ビスマレイミド、N,N'-(スルフィニル-ジ-p-フェニレン)ビスマレイミド、N,N'-(メチレン-ジ-1,4-シクロヘキシレン)ビスマレイミド、N,N'-(インプロピリデン-ジ-p-フェニレン)ビスマレイミド、N,N'-m-キシリレンビスマレイミド、N,N'-p-キシリレンビスマレイミド、N,N'-(イミノ-ジ-p-フェニレン)ビスマレイミド、N,N'-2,4-トリレンビスマレイミド、N,N'-(メチレン-ジ-3-クロロ-p-フェニレン)ビスマレイミド、N,N'-(メチレン-ジ-3-メチル-1,4-フェニレン)ビスマレイミド、4-メチル-2,4-ビス(p-N-マレイミドフェニル)ペンタン、N,N'-1,4-ナフチレンビスマレイミド、N,N'-2,4-ビリジンビスマレイミド、トリス(4-N-マレイミドフェニル)ホスフェート、トリス(4-N-マレイミドフェ

ニル) チオホスフェート、2,4,6-トリス(4'-N-マレイミドフェノキシ)-S-トリアジン、5(または6)-N-マレイミド-1-(4'-N-マレイミドフェニル)-1,3,3-トリメチルインダン、ポリ(フェニレンメチレン)ポリマレイミド(例えばMDA-150のマレイミド化合物、以後PMI-2と略記する。)、ポリ(シクロヘキシレンメチレン)ポリマレイミドなどを挙げることができ、また以上のマレイミド化合物のマレイミド基中の不飽和炭素に結合した水素原子が適宜、塩素原子、臭素原子、メチル基、エチル基、フェニル基などで置換された化合物もまた用いられる。これらのマレイミド化合物は単独でも2種以上の混合物としても使用される。

本発明の硬化性樹脂組成物において各成分の含有量は特に制約はないが式(I)のN-(アルケニルフェニル)マレイミド誘導体は該マレイミドと式(II)の脂肪族マレイミドの合計量に対して1~99重量%の範囲、好ましくは5~95

重量%の範囲が適当である。N-(アルケニルフェニル)マレイミド誘導体の含有量が上記の範囲を上まわると硬化して得られる硬化物は柔軟性および韌性が低下し、一方上記の範囲を下まわると組成物の硬化性が悪くなる。また二重結合を有するポリブタジエンの組成物中の含有量は硬化物の所望の性能に応じて広範囲に変化させることができるが、N-(アルケニルフェニル)マレイミド誘導体、脂肪族マレイミドおよび該ポリブタジエンの合計量に対して5~95重量%の範囲、好ましくは10~90重量%の範囲が適当である。ポリブタジエンの含有量が上記の範囲を上まわると高温における硬度、曲げ強度などの機械的物性が著しく低下して実用上支障を来たすようになり、一方上記の範囲を下まわると、得られる組成物の有機溶剤に対する溶解度が著しく減少し、汎用の有機溶剤には殆んど溶解しなくなるため、本発明の組成物としての長所が失なわれる。またポリブタジエン成分によって期待される電気的特性の向上効果も

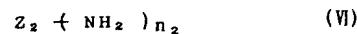
殆んど認められなくなる。

一方前述の三成分に更に式(II)のマレイミド化合物を含有してなる組成物において該マレイミド化合物の含有量は前記三成分含有量の割合を保持しつつ、その上でポリブタジエン100重量部に対し5~400重量部の範囲、好ましくは10~300重量部の範囲が適当である。マレイミド化合物の含有量が上記の範囲を上まわると、得られる組成物の有機溶剤に対する溶解度が減少すると共にポリブタジエンとの相溶性が悪化し組成物に相分離を生起するようになり、一方上記の範囲を下まわると得られる組成物の硬化物の高温における性能の向上が期待できない。

本発明の硬化性樹脂組成物は更にアミノ化合物を含有することが可能である。アミノ化合物の添加は、例えばマレイミド化合物類とはマイケル型付加反応によるブレボリマー化、エポキシ変性1,2-ポリブタジエンとはエポキシ基との硬化反応等に基づく相乗効果をもたらし、アミノ化合物を含有する本発明の樹脂組成物から

得られた硬化物は一層均質かつ密な構造を有するようになり、強靱性、機械的強度、接着能力に優れた性能が助長される。

本発明において使用されるアミノ化合物は一般式(VI)



(式中、 Z_2 は炭素原子数1~150からなる n_2 価の有機基を示し、 n_2 は1以上の数である。)で表わされ、極めて代表的な具体例としてはアニリン、トルイジン(各異性体を含む)、キシリジン(各異性体を含む)、ビニルアニリン(各異性体を含む)、イソプロベニルアニリン(各異性体を含む)、フェニレンジアミン(各異性体を含む)、ジアミノシクロヘキサン(各異性体を含む)、キシリレンジアミン(各異性体を含む)、アミノフェノール(各異性体を含む)、2,2'-ヒドロキシエトキシエチルアミン、1-メトキシメチルプロピルアミン、1-エトキシメチルプロピルアミン、1-メトキシメチルブチルアミン、4,7-ジオキサデカン-1,10-

ジアミン、4,9-ジオキサドデカシ-1,12-ジアミン、4,7,10-トリオキサトリデカシ-1,13-ジアミン、7-メチル-4,10-ジオキサトリデカシ-1,13-ジアミン、ビス(3-アミノプロビル)ポリテトラヒドロフラン、4,4'-ジアミノスチルベン、2-(p-アミノフェニル)-2-(p'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,4-ジアミノトルエン、2,6-ジアミノトルエン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシル、ビス(4-アミノフェニル)ジフェニルシラン、ビス(4-アミノフェニル)メチルフォスフィンオキサイド、ビス(4-アミノフェニル)メチルフォスフィンオキサイド、1,5-ジアミノナフタレン、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、

ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、2-メチル-2,4-ビス(4'-アミノフェニル)ベンタン、4-メチル-2,4-ビス(4'-アミノフェニル)-1-ベンテン、4-メチル-2,4-ビス(4'-アミノフェニル)-2-ベンテン、2,2-ビス(p-p'-アミノフェノキシフェニル)プロパン、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、5(または6)-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1,3,3-トリメチルインダン、さらに二量体以上のイソプロペニルアニリンの重合体、ビニルアニリンの重合体、芳香族アミン(例えばアニリン、トルイジン、キシリジン、アニシジン)とアルデヒドまたはケトン(例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン)の反応で得られるポリアミン特にアニリンとホルムアルデヒドとの反応により得られるポリ(フェニレンメチレン)ポリアミン(例えば前述のMDA-150)などを挙げることができる。

また三井テキサコケミカル(株)社より市販さ

れているジェファミンD-230、同D-400、同D-2000および同T-403の商品名をもつボリオキシプロビレンアミン、米国特許第4116937号に例示のジェファミンEDなどを挙げることができる。これらアミノ化合物は単独で使用するほか、2種以上混合して使用することが可能である。

本発明においてアミノ化合物を用いる場合その使用量は樹脂組成物の成分として含有する2種または3種のマレイミド系化合物の有するマレイミド基数100に対して、使用するアミノ化合物のアミノ基数が0.5~100範囲、好ましくは2~70の範囲にあるようにするのが適当である。アミノ化合物の使用量が上記範囲を下まわると該アミノ化合物を利用することにより期待される効果、例えば硬化物の耐衝撃性をさらに高める効果が殆んど認められなくなり、一方上記範囲を上まわると得られる硬化物の耐熱性が著しく低下すると共に銅張り積層板などに使用したとき銅などの導電性材料の腐蝕を促進する

恐れがある。

本発明の組成物はいずれも單に適宜加熱して均一混合する無溶剤タイプ、および溶液の形態で使用できる。溶液の場合、使用する溶剤に制約はないが、好ましい溶剤の具体的な例としてアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサンなどのケトン類、n-ヘキサン、シクロヘキサンなどの炭化水素類、ジエチルエーテル、エチルセロソルブ、メチルセロソルブ、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類、クロロホルム、塩化メチレン、トリクロロエタン、四塩化炭素などの塩素化合物、ベンゼン、トルエン、o,m,又はp-キシリレン、メシチレンなどの芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノールなどのアルコール類、アセトニトリルなどのニトリル類、酢酸メチル、酢酸エチル、2-エトキシエチルアセテートなどのエステル類等を挙げができる。また

N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシドなど使用しても勿論、溶液状の組成物が得られるが、これらの溶剤は前述したような欠点があるので、特別の目的のため以外の使用は控える方が好ましい。

本発明の組成物において、硬化触媒は必ずしも必須の成分ではないが、必要に応じて1種類以上使用することができる。この場合、その使用量に制約はない。しかし、本発明の組成物によって発揮される優れた効果に支障を来たすほどの量を使用すべきでなく、本発明の組成物の性能を向上させる範囲に限定されるべきである。必要に応じて使用される硬化触媒としては、三フッ化ホウ素ビペリジン錯体などの三フッ化ホウ素アミノ錯体、トリエチルアミン、N,N-ジメチルベンジルアミン、ヘキサメチレンテトラミン、N,N-ジメチルアニリンなどの第3級アミン、テトラメチルアンモニウムプロマイドなどの第4級アンモニウム塩、トリフェニルボレ

ング剤、難燃剤、耐炎剤、顔料および着色剤やその他の助剤等を添加することができる。

本発明の硬化性樹脂組成物は各成分を単に混合した混合系あるいは任意の2成分または3成分を予備反応させてプレポリマー化した後所望の組成物を調製した系で使用することができ、合成分用、ブリブレグ用、被覆用および積層用ワニス、成形材料、塗料、接着剤、シーラントなど広範囲の用途を有するものであり、硬化物とする硬化条件は組成、硬化物の形態によって変化する。一般に本発明の組成物は接着剤層、塗膜として基材に塗布するか、または粉末、ペレット、さらにはガラス布のような基材に含浸させた状態で成形または積層した後加熱して硬化する。硬化温度は一般的には0～350℃、好ましくは50～300℃の範囲にあるのがよい。硬化時間は硬化物の形態に左右されるが一般的には30秒～20時間の範囲で樹脂成分が完全に硬化するに充分な時間を選べば良い。さらに成形品、機械品または接着構造物などの製造に用

一ト、トリクロジルボレートなどのボレート化合物、N-メチルイミダゾール、N-フェニルイミダゾールなどのイミダゾール化合物、酢酸亜鉛、酢酸ナトリウム、チタンアセチルアセトネート、ナトリウムメチラートなどの金属化合物、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ナジック酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、無水ビロメリット酸、無水トリメリット酸、無水マレイシ酸などの酸無水物、ジクミルバーオキサイド、レーブチルバーベンゾエート、メチルエチルケトンバーオキサイドなどの過酸化物、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物を挙げることができる。硬化触媒の好ましい使用量は通常これまで説明した樹脂組成物主成分全重量の0.1～10重量%の範囲である。

本発明の硬化性樹脂組成物には必要に応じて本発明の効果の発揮を阻害しない範囲で粉末、粒あるいは繊維状の補強剤、充填剤、増粘剤、離型剤、ビニルエトキシシランなどのカップリ

いる場合には加熱硬化時に圧力をかけることが望ましく、適用圧力の範囲は1～150kg/cm²でよい。なお本発明の組成物の硬化法として可視光線、紫外線、X線、γ線などの電磁波を用いることも可能である。

以下、本発明を実施例および比較例により説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお実施例中の部および%は特記せぬ限り重量によつた。また実施例中の各種測定法は次の通りである。

混合液の状態：肉眼にて溶液均一相であるか相分離を呈するか判断する。

安定性：均一溶液が調製後相分離を起すまでに要した日数で示す。

ハシダ耐熱性：JIS C-6481により、半田浴の温度を300℃とし銅箔面にふくれまたははがれの生じるまでに要した時間を測定する。

銅箔剥離強度：JIS C-6481による。

誘電率：JIS K-6911による(1MHz、25℃における値)。

誘電正接 : JIS K-6911 IC よる (1 MHz, 25 °C IC における値)。

吸水率 : JIS K-6911 IC よる。

実施例 1~12

表 1 IC 示したよう N-(p-イソプロペニルフェニル) マレイミド (以下 AMI-1 と略記する。以後同様にして略記号のみ示す。)、4-メチル-2,4-ビス (p-N-マレイミドフェニル) -1-ペンテン (ABMI-1)、4-メチル2,4-ビス (p-N-マレイミドフェニル) -2-ペンテン (ABMI-2)、N-(p-イソプロペニルフェニル) マレイミドとそのオリゴマー混合物 (重健組成、単量体 : 2 量体 : 3 量体 : 4 量体以上の重合体 = 6 : 8 2 : 8 : 4) (APMI-1)、N,N'-4,7-ジオキサデカン-1,10-ビスマレイミド (FBMI-3)、N,N'-4,9-ジオキサドデカン-1,12-ビスマレイミド (FBMI-5)、N,N'-4,7,10-トリオキサトリデカン-1,13-ビスマレイミド (FBMI-6) ジエフアミン D-250 のビスマレイミド (FBMI-D-

250)、ジエフアミン D-400 のビスマレイミド (FBMI-D-400)、ジエフアミン D-2000 のビスマレイミド (FBMI-D-2000)、ジエフアミン T-403 のビスマレイミド (FTMI-T-403)、N-2,2'-ヒドロキシエトキシエチルマレイミド (FMI-2)、数平均分子量 120,000 の熱可塑型 1,2-ポリブタジエン JSR RB-810 (日本合成ゴム(株)商品) および数平均分子量 1,150 の液状 1,2-ポリブタジエン、NISSO PB B-1000 (日本曹達(株)商品)、および溶剤としてテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンより選ばれる物質を、表 1-1 及び 1-2 IC 示す割合で混合しホモミキサーで 40 分攪拌し、攪拌後の状態およびその後の溶液の安定性を調べた。その結果を表 1-1 及び 1-2 IC 示す。

比較例 1, 2

N-(アルケニルフェニル) マレイミド誘導体の代りに N,N'- (メチレンジ-p-フェニレン) ビスマレイミド (BM-A)、N,N'- (m-フェニレン) ビスマレイミド (BM-B) を使用

^{V-2)}
した結果を表 1-1 IC 示した。

実施例 13~19

実施例 1~12 に使用されたものから選ばれた化合物および N,N'-3,6,9-トリオキサウンデカン-1,11-ビスマレイミド (FBMI-4)、ビス (3-N-マレイミドプロピル) ポリテラヒドロフラン (FBMI-7)、比較例 1 で用いた化合物 BM-A、N,N'- (オキシジ-p-フェニレン) ビスマレイミド (BM-C)、MDA-150 をマレイミド化したポリ (フェニレンメチレン) ポリマレイミド (PMI-2)、ジエフアミン ED-400 のビスマレイミド (FBMI-ED-400)、数平均分子量約 1000 のエボキシ化 1,2-ポリブタジエン BF-1000 (アデカ・アガス化学(株)商品) を表 2 IC 示した割合で配合し、実施例 1~12 と同様にホモミキサーで攪拌して攪拌後の溶液の状態およびその後の溶液の安定性を調べた結果を表 2 IC 示した。

実施例 20~25

実施例 1~19 IC 使用した APMI-1、PMI-2、

FBMI-3、FBMI-D-400、BM-A、アミノ化合物として市販の 4,4'-ジアミノジフェニルメタンである MDA-220 (三井東圧化学(株)商品) (MDA-220)、市販のポリ (フェニレンメチレン) ポリアミンである MDA-150、4,7-ジオキサデカン-1,10-ジアミン (TR-2)、MDA-220 1 モルと BM-A 2 モルとブレポリマー (PP-D MDA-220 10 部と PMI-2 37 部とのブレポリマー (PP-E) および JSR RB-810、溶剤としてテトラヒドロフランを表 3 IC 示した割合で配合し、実施例 1~12 と同様にホモミキサーで攪拌して攪拌後の溶液の状態およびその後の溶液の安定性を調べた結果を表 3 IC 示した。

比較例 3

N,N'- (メチレンジ-p-フェニレン) ビスマレイミド (BM-A) およびアミン成分である MDA-220 との共存下に使用した場合について検討した結果を表 3 IC 示した。

表 1 - 2

表 1 - 1

	成 分	実 施 例						
		1	2	3	4	5	6	7
配	AMI-1 ABMI-1 ABMI-2 APMI-1	25	25	25	25	15	25	35
	FMT-2 FBMI-3 FBMI-5 FBMI-6	25	5	20	25	10 25	5 20	15
	JSR RB-810 NISSO PB B-1000	50	50	40 10	50	50	50	50
	テトラヒドロフラン 1, 4-ジオキサン	250	250	250	250	100 150	100 150	250
性 能	混合液の状態	均一相	均一相	均一相	均一相	均一相	均一相	均一相
	安 定 性	60日 以上	60日 以上	60日 以上	60日 以上	60日 以上	60日 以上	60日 以上

	成 分	実 施 例				比 較 例	
		8	9	10	11	12	1
配	AMI-1 ABMI-1 ABMI-2 APMI-1	25			5		
	FBMI-D-230 FBMI-D-400 FBMI-D-2000 FTMI-T-403	30	30	20	10 15		
	BM-A BM-B					20	10
	JSR-RB-810 NISSO PB B-1000	50	40 10	50	40 10	50	15 15 30
性 能	混合液の状態	均一相	均一相	均一相	均一相	均一相	不均一 相分離
	安 定 性	60日 以上	60日 以上	60日 以上	60日 以上	60日 以上	— —

表 2

	成 分	実 施 例						
		13	14	15	16	17	18	19
配	AMI-1 ABMI-1 APMI-1	50	30	25	40	25	25	25
	FBMI-3 FBMI-4 FBMI-7 FBMI-ED-400	30		20		50		
	BM-A BM-C PMI-2		50	50			25	25
	JSR RB-810 BF-1000	100	80	100	100	100	100	
性 能	混合液の状態	均一相						
	安 定 性	60日 以上						

表 3

	成 分	実 施 例						比 較 例
		20	21	22	23	24	25	
配	APMI-1	25	30	30	20	20	20	10
	FBMI-3 FBMI-D-400	45	45	40	30	50	30	
	PMI-2 BM-A	25	15		40		40	70
	MDA-220 MDA-150 TR-2	5	5					20
合	PP-D PP-E				30			
	JSR RB-810 テトラヒドロフラン 1, 4-ジオキサン	100 450	100 500	100 450	100 500	100 500	100 1000	
性 能	混合液の状態	均一相	均一相	均一相	均一相	均一相	均一相	不均一 相分離
	安 定 性	60日 以上	60日 以上	60日 以上	60日 以上	60日 以上	60日 以上	—

実施例 26

実施例 4 の均一溶液にシクミルバーオキサイドを全樹脂分の 4 重量%になるように加え、さらにホモミキサーにて均一に混合した。このワニスをガラス布（厚さ 0.18 mm）に含浸して 110 ℃で 30 分乾燥し、プリブレグシートを得た。このプリブレグシートを 8 枚重ねその上下に銅箔を置き、熱プレス機で温度 170 ℃、プレス圧 5.0 kg/cm² で 30 分間圧縮成形し銅張り積層板を得た。その後この積層板を 200 ℃のオーブン中で 2 時間アフターキュアーを行った。

実施例 27~30

実施例 6, 9, 13 および 22 の均一溶液にシクミルバーオキサイドを全樹脂分の 3.5 重量%になるように加え、その後は実施例 26 と同様にして積層板を得た。
実施例 26~30 で得た積層板のハンド耐熱性、銅箔の剥離強度を測定した結果を表 4 に示した。

表

物 性	実 施 例				
	26	27	28	29	30
ハンド耐熱性 (300℃) (秒)	174	177	177	186	187
銅箔剥離強度 (kg/cm)	1.62	1.59	1.63	1.64	1.71

実施例 31

F B M I - 3 20 部、APMI-1 20 部、PMI-2 30 部および NISSO PB B-1000 60 部およびシクミルバーオキサイド 3 部を 90 ℃で溶融し、充分に攪拌混合して均一溶融混合物を得た。この混合物を予め 110 ℃に保持してある離型剤を塗布したステンレス製の試験片用型に流し込み、減圧下に脱気した後、徐々に昇温し、150 ℃で 2 時間、180 ℃で 3 時間、最後に 200 ℃で 3 時間加熱硬化した。室温まで冷却した後、ステンレス製の型より取り出し、厚 3 mm、直径 100 mm の樹脂板（試験片）を得た。この硬化した樹脂板の誘電率は 2.73、誘電正接は 0.006 であり、又上記と同様に

して得た厚さ 3 mm 直径 50 mm の樹脂板（試験片）の吸水率は 0.13 % であった。

手 続 補 正 書

昭和 56 年 6 月 /8 日

特許庁長官 島田春樹 殿

1. 事件の表示

56-088853
昭和 56 年 6 月 11 日 提出の特許願

2. 発明の名称

硬化性樹脂組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
住所 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号
氏名 (312) 三井東圧化学株式会社
代表者 松葉谷誠
電話 581-6111



4. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

- (1) 明細書第 15 頁下第 2 行行末「 $\cdots R''_{12} b$ 」
を「 $\cdots R''_{12} \bar{b}$ 」とする。
- (2) 同下第 1 行行末「 $\cdots R''_{12} c$ 」を「 $\cdots \bar{R''}_{12} c$ 」
とする。
- (3) 同第 17 頁下第 5 行の式中右端部の「 $\frac{1}{-CH}_c N'$ 」
を「 $\frac{1}{-CH\bar{c}} N'$ 」とする。
- (4) 同第 38 頁第 11 行の「溶液均一」を「溶液
が均一」とする。

特許出願人

三井東圧化学株式会社